

ЭКСТРАКЦИОННОЕ И СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ(VII) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛИГОДЕНТАТНЫХ β-АМИНОФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2024 г. А. Н. Туранов¹, В. К. Карандашев², О. И. Артюшин³, Е. В. Смирнова^{3,*}

¹ Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипяна Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

³ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
Москва, 119334 Россия
*e-mail: matveeva@gmail.com

Поступило в редакцию 19 мая 2024 г.

После доработки 22 июля 2024 г.

Принято к печати 25 июля 2024 г.

Изучено межфазное распределение микроколичеств ReO_4^- между водными растворами минеральных кислот и растворами олигодентатных β-аминофосфорильных соединений в органических растворителях. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние концентрации HClO_4 , HNO_3 , HCl и H_2SO_4 в водной фазе, структуры экстрагента и природы органического растворителя на эффективность перехода ионов ReO_4^- в органическую фазу. Показана возможность селективного извлечения и концентрирования Re(VII) комплексобразующим сорбентом, полученным путем нековалентного закрепления трис[бис(2-дифенилфосфорилэтил)аминоэтил]амин на поверхности макропористого полимера Amberlite XAD7HP.

Ключевые слова: экстракция, сорбция, рений(VII), аминофосфорильные соединения

DOI: 10.31857/S0044460X24040053, **EDN:** EBJMAU

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, рений и его сплавы широко используются в авиакосмической технике и нефтехимической промышленности. Поскольку рений является одним из наиболее редких элементов, в промышленном масштабе он добывается попутно при комплексной переработке сульфидных медных медно-молибденовых руд [1]. При пирометаллургической переработке такого сырья рений переходит в газовую фазу в виде Re_2O_7 и улавливается раствором серной кислоты. В настоящее время промывная серная кислота является основным источником получения рения. В связи с

постоянным ростом спроса на рений, в последнее время также развиваются методы извлечения его из вторичного сырья – отработанных сплавов и катализаторов [2–4].

Для извлечения и концентрирования рения из сернокислых растворов широко используются экстракционные методы [4–10]. В последнее время интенсивно развиваются методы сорбционного концентрирования ионов металлов с использованием сорбентов, полученных нековалентным закреплением органических соединений, содержащих функциональные комплексобразующие группы, на полимерной матрице [11].

Сорбционные свойства таких материалов в значительной степени определяются комплексообразующими и экстракционными свойствами иммобилизованных органических реагентов по отношению к извлекаемым ионам. Высокой экстракционной способностью по отношению к Re(VII) обладают алифатические амины, нейтральные фосфорорганические соединения, краун-эфиры и их ациклические аналоги – поданды, содержащие по концам полиэфирной цепи фосфорильные группы [12]. Это связано со способностью таких реагентов к протонированию в кислых средах и образованию гидрофобных катионных комплексов. Взаимодействие таких комплексов с анионом ReO_4^- способствует эффективному извлечению Re(VII) в органическую фазу в виде ионного ассоциата.

Показано, что полимерные сорбенты, импрегнированные третичными аминами, эффективно извлекают рений из сернокислых растворов [13, 14]. Ранее нами было показано, что эффективность экстракции Re(VII) аминами существенно возрастает при введении в молекулу амина фосфорильной группы [15, 16]. Это может быть связано с возможностью фосфорилированных аминов образовывать в кислых средах гидрофобные катионные комплексы, в которых осуществляются кооперативное взаимодействие донорных центров органического реагента с положительно заряженным катионом гидроксония.

Цель настоящей работы – исследование влияния строения олигодентатных β -аминофосфорильных соединений **1–8** (схема 1) на эффективность экстрак-

ции Re(VII) из растворов минеральных кислот, а также оценка возможности использования этих соединений в качестве активного компонента комплексообразующих сорбентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

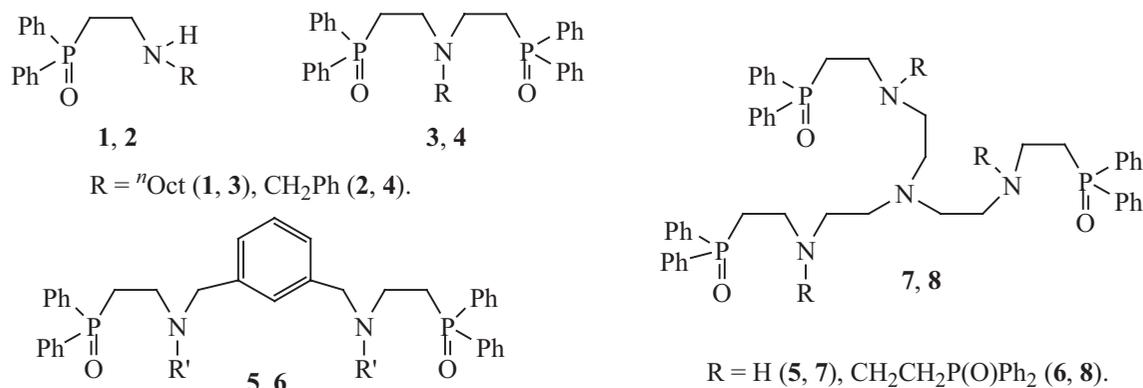
Рассмотрено влияние состава водной фазы на эффективность экстракции Re(VII) раствором соединения **8** в дихлорэтане. При постоянной концентрации ионов Cl^- в водной фазе зависимость коэффициента распределения рения (D_{Re}) от pH равновесной водной фазы выражается кривой с максимумом (рис. 1). Увеличение D_{Re} с уменьшением величины pH связано с увеличением доли протонированной формы экстрагента (L) в органической фазе, что способствует экстракции Re(VII) в виде ионной пары $\text{LH}^+\text{ReO}_4^-$ по анионообменному механизму:



где символами (о) и (в) обозначены компоненты органической и водной фаз, A^- – анион минеральной кислоты. Дальнейшее уменьшение pH приводит к снижению D_{Re} , что связано с конкурирующей экстракцией кислоты – макрокомпонента экстракционной системы.

Изучение влияния концентрации HClO_4 , HNO_3 , HCl и H_2SO_4 в водной фазе на межфазное распределение Re(VII) при экстракции раствором соединения **8** показало, что увеличение концентрации кислот приводит к уменьшению D_{Re} (рис. 2). Это связано со

Схема 1.



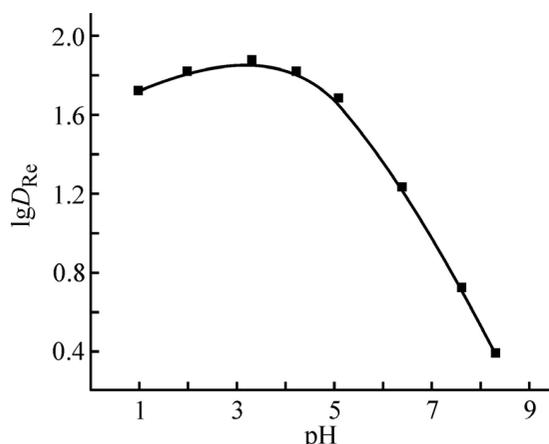


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения рения от рН равновесной водной фазы при экстракции 0.0002 М. раствором соединения **8** в дихлорэтане при постоянной концентрации ионов Cl⁻ (0.1 М.) в водной фазе.

смещением влево равновесия межфазного переноса ReO₄⁻ в органическую фазу [уравнение (1)]. Эффективность экстракции Re(VII) из растворов кислот возрастает в ряду HClO₄ < HNO₃ < HCl < H₂SO₄ (рис. 2). Это связано с тем, что увеличение устойчивости комплексов ЛНА, препятствующее протеканию анионообменной реакции (1), происходит в ряду кислот H₂SO₄ < HCl < HNO₃ < HClO₄, вследствие

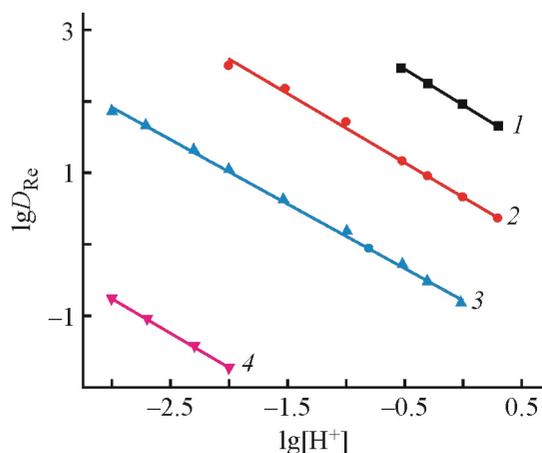


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения рения от концентрации ионов H⁺ в равновесной водной фазе при экстракции 0.0002 М. раствором соединения **8** в дихлорэтане при экстракции из растворов H₂SO₄ (1), HCl (2), HNO₃ (3) и HClO₄ (4).

Таблица 1. Коэффициенты распределения рения (lgD_{Re}) между 0.1 М. раствором HCl и 0.0002 М. растворами соединения **8** в органических растворителях.

Растворитель	lgD _{Re}
Нитробензол	2.89
1,2-Дихлорэтан	1.72
Хлористый метилен	1.32
Хлороформ	0.32
Толуол	-0.18

уменьшения энергии гидратации соответствующих анионов [17].

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на эффективность экстракции Re(VII). Величина D_{Re} возрастает по мере увеличения полярности органического растворителя (табл. 1), что характерно для экстракции ионных ассоциатов. Аналогичная зависимость эффективности экстракции рения от природы органического растворителя получена при экстракции фосфорилированными аминами [15, 16].

Влияние строения реагентов **1–8** на эффективность экстракции Re(VII) рассмотрено путем сопоставления величин D_{Re}, определенных в одинаковых экспериментальных условиях (табл. 2). Наиболее высокой экстракционной способностью по отношению к Re(VII) обладают гекса- и тетрафосфорилированные амины **8** и **6** соответственно. Уменьшение числа фосфорильных групп в молекулах этих соединений приводит к уменьшению D_{Re} при экстракции трифосфорилированным амином **7** и дифосфорилированным *m*-ксилилендиамином **5**. Та-

Таблица 2. Коэффициенты распределения рения (lgD_{Re}) между 0.1 М. раствором HCl и 0.001 М. растворами экстрагентов в дихлорэтане.

Экстрагент	lgD _{Re}
1	1.08
2	0.37
3	1.15
4	1.14
5	0.56
6	2.0
7	1.61
8	2.30

кое же изменение в величинах D_{Re} наблюдается при переходе от дифосфорилированного бензиламина **4** к его монофосфорилированному аналогу **2**. Однако увеличение числа фосфорильных групп в молекуле экстрагента практически не изменяет экстракции Re(VII) при переходе от дифосфорилированного октиламина **3** к его монофосфорилированному аналогу **1**. Замена октильного радикала при атоме азота в соединении **1** на бензильный (соединение **2**) приводит к уменьшению D_{Re} . По-видимому, это связано с увеличением электроотрицательности заместителя при атоме азота, сопровождающимся уменьшением основности реагента.

Стехиометрическое соотношение Re(VII)–экстрагент в экстрагируемых комплексах, определенное методом разбавления, составляет 1:1 (рис. 3), что соответствует экстракции ReO_4^- в виде ионных ассоциатов по уравнению (1) в условиях избытка экстрагента. Кроме того, при избытке Re(VII) в органическую фазу переходят также комплексы $\text{LH}_2^+(\text{ReO}_4^-)_2$ со стехиометрическим соотношением Re(VII):экстрагент = 2:1. На это указывают данные по насыщению раствора экстрагента рений(VII) (рис. 4).

Исследование селективности реагентов **8** и **6** показало, что при экстракции 0.01 М. растворами этих соединений в дихлорэтане из 1 М. раствора H_2SO_4 рений(VII) количественно извлекается в органическую фазу, а величины коэффициентов распределения Mo, W, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn и Cd не превышают 0.01. Это свидетельствует о высокой селективности этих реагентов.

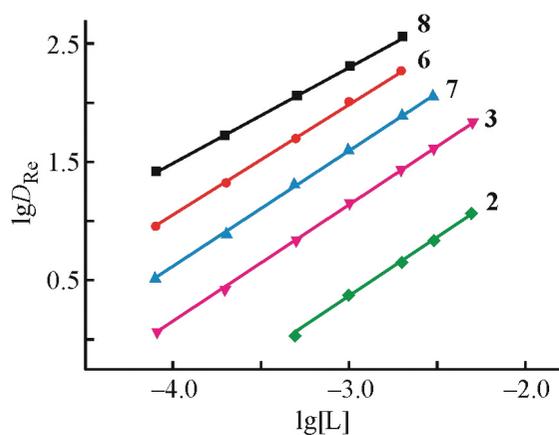


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения рения от концентрации экстрагентов **2**, **3**, **6–8** в дихлорэтане при экстракции из 0.1 М. растворов HCl.

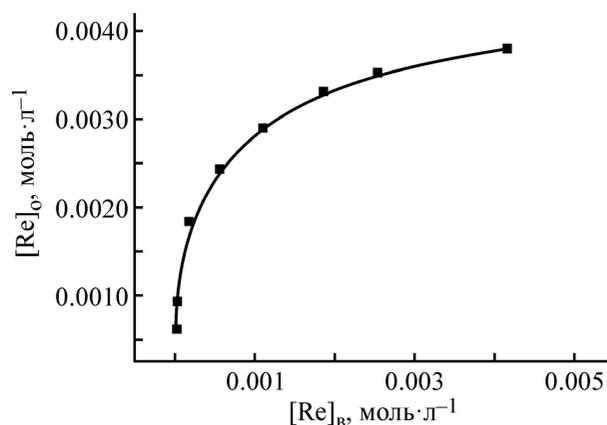


Рис. 4. Распределение Re(VII) между 0.1 М. раствором HCl и 0.002 М. раствором соединения **8** в дихлорэтане.

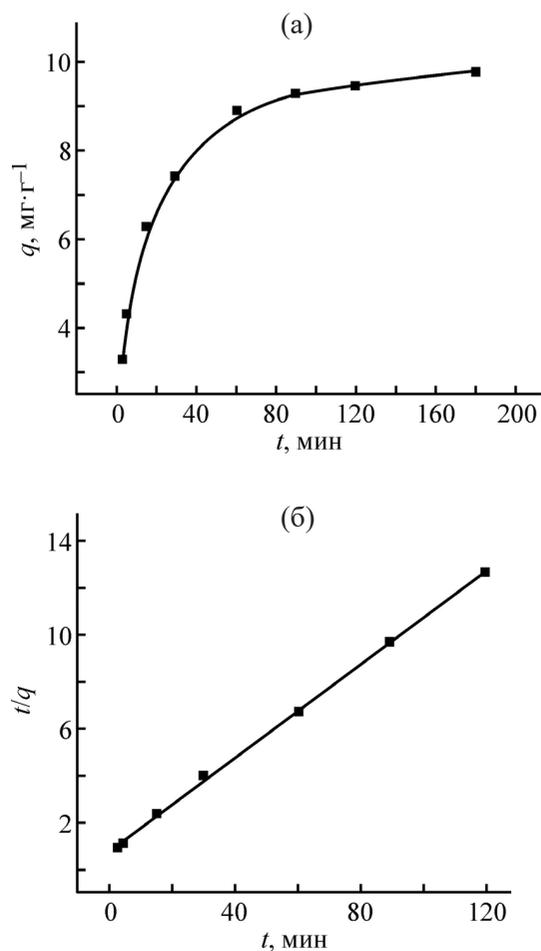


Рис. 5. Влияние времени контакта фаз на извлечение Re(VII) из 1 М. раствора H_2SO_4 полимерным сорбентом, модифицированным соединением **8** (а) при исходной концентрации рения 37.2 мг/л ($V/m = 300$ мл/г) и зависимость t/q_t от t (б).

На основании исследования экстракционных свойств β-аминофосфорильных соединений соединение **8** было выбрано в качестве активного компонента комплексообразующего сорбента для извлечения Re(VII) из растворов кислот. Рассмотрение зависимости сорбции Re(VII) от времени контакта фаз (рис. 5) показало, что извлечение Re(VII) в фазу сорбента быстро возрастает в течение первых 10 мин, затем постепенно приближается к равновесию в течение 3 ч. Время, в течение которого исходная концентрация Re(VII) снижается в 2 раза ($t_{1/2}$), составляет 7.5 мин. Приблизительно 90% максимальной сорбционной емкости сорбента достигается в течение 60 мин. Для описания кинетических зависимостей в процессе адсорбции Re(VII) использовали уравнения (2) и (3) [18] для псевдопервого и псевдovторого порядка реакции:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e, \quad (3)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости, q_e и q_t (мг/г) – концентрация Re(VII) в фазе сорбента при равновесии и во время t (мин) соответственно. Линейный характер отмечен только для зависимости t/q_t от t (рис. 5б), что характерно для процессов хемосорбции [19]. Значения k_2 и q_e составляют 0.015 ± 0.001 и 9.85 ± 0.49 г/(мг·мин).

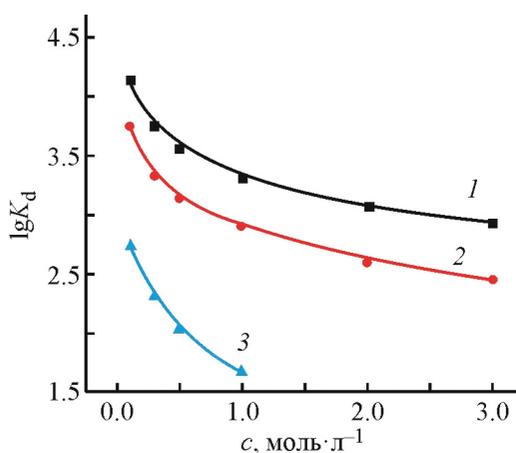


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения рения от концентрации H₂SO₄ (1), HCl (2) и HNO₃ (3) в равновесной водной фазе при сорбции полимерным сорбентом, модифицированным соединением **8** при исходной концентрации рения 37.2 мг/л ($V/m = 300$ мл/г).

Вычисленное значение q_e хорошо согласуется с экспериментальным значением.

Как и при жидкостной экстракции, эффективность сорбции Re(VII) снижается с увеличением концентрации минеральных кислот в водной фазе и возрастает в ряду HNO₃ < HCl < H₂SO₄ (рис. 6).

При постоянной концентрации H₂SO₄ в водной фазе изотерма адсорбции Re(VII) (рис. 7) описывается уравнением Лэнгмюра (4):

$$q_e = Kq_m[\text{Re}](1 + K[\text{Re}])^{-1}, \quad (4)$$

где [Re] (мг/мл) – концентрации рения в равновесной водной фазе, q_m (мг/г) – максимальная концентрация

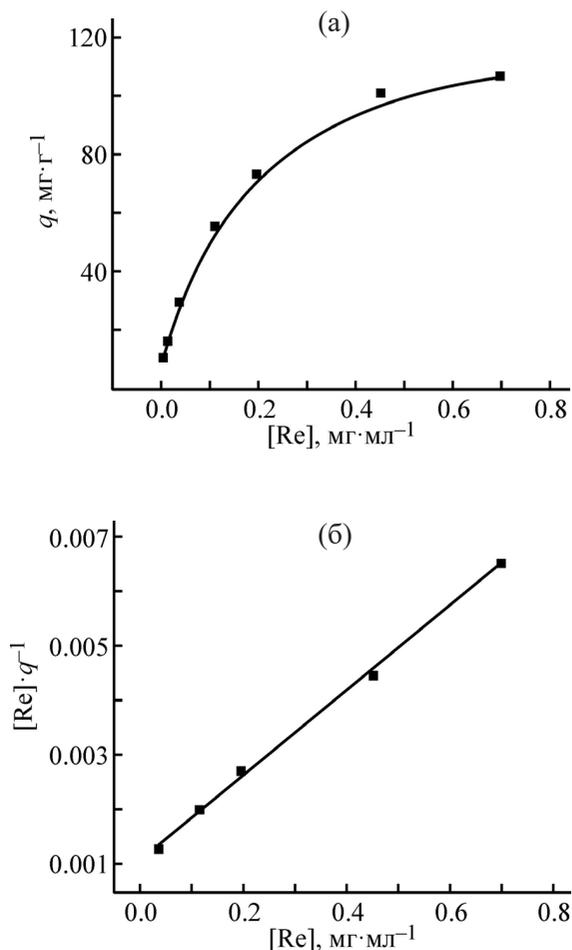


Рис. 7. Распределение Re(VII) между 1 М. раствором H₂SO₄ и полимерным сорбентом, модифицированным соединением **8** ($V/m = 200$ мл/г) (а) и зависимость $[\text{Re}]/q_e$ от $[\text{Re}]$ (б).

Re(VII) в фазе сорбента, K – константа равновесия. Значения q_m и K , определенные графически после линеаризации уравнения (4) в координатах $[Re]/q_e - [Re]$ (рис. 7б), составляют 107 ± 6.4 и 10.5 ± 0.73 мл/мг соответственно. Определенное значение q_m соответствует стехиометрии сорбируемого комплекса Re:L = 2:1.

ВЫВОДЫ

Таким образом, представленные данные показали, что β -аминофосфорильные соединения обладают высокой экстракционной способностью по отношению к рению(VII). Комплексообразующий сорбент, полученный нековалентным закреплением трис[бис(2-дифенилфосфорилэтил)аминоэтил]аминна **8** на поверхности макропористого полимерного сорбента, эффективно извлекает Re(VII) из сернокислых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений **1–8** описан в работах [20, 21]. В качестве органических растворителей использовали нитробензол, 1,2-дихлорэтан, хлористый метилен, хлороформ и толуол квалификации ХЧ или ЧДА без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам. В качестве матрицы для приготовления комплексообразующего сорбента использовали макропористый полимер Amberlite XAD7HP. Методика нанесения соединения **8** на поверхность полимера аналогична описанной в работе [22]. Содержание экстрагента в сорбенте составляло 0.3 ммоль/г.

Исходные водные растворы готовили растворением перрената аммония в воде с последующим добавлением растворов HClO_4 , HNO_3 , HCl или H_2SO_4 до требуемой концентрации. Концентрация Re(VII) в исходных растворах составляла $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при проведении экстракции и сорбции соответственно.

Опыты по экстракции и сорбции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Распределение Re(VII) в сорбционных системах изучали в статических условиях при соотношении объема водного раствора и массы сорбента $V/m = 50\text{--}500$ мл/г. Перемешивание фаз осуществляли с использованием роторного аппарата

со скоростью вращения 60 об/мин в течение 30 мин при экстракции и 3 ч при сорбции. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения рения.

Концентрацию рения в исходных и равновесных водных растворах определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Концентрацию рения в органической фазе определяли по разнице концентраций в водном растворе до и после экстракции. Когда эта разница была мала, проводили реэкстракцию Re(VII) 0.1 М раствором аммиака. Коэффициенты распределения рения при экстракции (D_{Re}) рассчитывали как отношение концентраций рения в равновесных фазах. Погрешность определения D_{Re} не превышала 10%. При проведении экспериментов по сорбции коэффициент распределения рения (K_d , мл/г) рассчитывали по уравнению (5).

$$K_d = [(c_0 - c_e)c_e^{-1}] \times V/m, \quad (5)$$

где c_0 и c_e – концентрации Re(VII) в растворе до и после сорбции. Погрешность определения K_d не превышала 10%. Концентрацию HClO_4 , HNO_3 , HCl и H_2SO_4 в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием стандартизованным раствором NaOH.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Туранов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5064-191X>

Карандашев Василий Константинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0684-272X>

Артюшин Олег Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6333-5973>

Смирнова Екатерина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7161-4793>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых

материалов РАН и Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (№ 075-00277-24-00) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея – Принт». 2015. С. 172.
2. Касиков А.Г., Петрова А.М. // Технология металлов. 2010. № 2. С. 2.
3. Касиков А.Г., Петрова А.М. // Хим. технол. 2008. Т. 9. № 8. С. 376.
4. Shen L., Tesfaye F., Li X., Lindberg D., Taskinen P. // Minerals Eng. 2021. Vol. 161. P. 106719. doi 10.1016/j.mineng.2020.106719
5. Cheema H.A., Ilya S., Masud S., Mushan M.A., Mahnood I., Lee J.C. // Sep. Pur. Technol. 2018. Vol. 191. P. 116. doi 10.1016/j.seppur.2017.09.021
6. Petrova A.M., Kasikov A.G. // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. P. 270. doi 10.1016/j.hydromet.2016.01.033
7. Srivastava R.R., Kim M., Lee J., Ilyas S. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 33. doi 10.1016/j.hydromet.2015.07.011
8. Hong I., Liu M., Ma J., Yang G., Li L., Mumford K.A., Stevens G.W. // Sep. Pur. Technol. 2020. Vol. 236. P. 116281. doi 10.1016/j.seppur.2019.116281
9. Fang D.-W., Song Z.-R., Zhang S.-C., Li J., Zang S.-L. // J. Chem. Eng. Data. 2017. Vol. 62. P. 1094. doi 10.1021/acs.jced.6b00909
10. Zhou C.-B., Zhan D.-S. // J. Chem. Eng. Data. 2020. Vol. 65. P. 1468. doi 10.1021/acs.jced.9b00885
11. Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat K.M. // React. Funct. Polymers. 2010. Vol. 70. P. 484. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005
12. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 4. С. 735; Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51. N 4. P. 676. doi 10.1134/S0036023606040292
13. Трошкина И.Д., Веселова О.А., Вацура Ф.Я., Захарьян С.В., Серикбай А.У. // Изв. вузов. Цветн. металлург. 2017. № 5. С. 42. doi 10.17073/0021-3438-2017-5-42-49
14. Guo X., Ma Z., Li D., Yu D. // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 297. 111901. doi 10.1016/j.molliq.2019.111901
15. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 8. С. 1390.
16. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бондаренко Н.А. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 5. С. 668; Turanov A.N., Karandashev V.K., Bondarenko N.A. // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 58. P. 590. doi 10.1134/S0036023613050239
17. Шмидт В.С. // Усп. хим. 1987. Т. 56. № 8. С. 1387; Shmidt V.S. // Russ. Chem. Rev. 1987. Vol. 56. P. 792. doi 10.1070/RC1987v056n08ABEH003307
18. Yurdakos M., Seki Y., Karahan S., Yuedakos S.K. // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 286. P. 440. doi 10.1016/j.jcis.2004.12.047
19. Song Q., Ma L., Liu J., Bai C., Geng J., Wang H., Li B., Wang L., Li S. // J. Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 386. P. 291. doi 10.1016/j.jcis.2012.07.070
20. Matveeva E.V., Petrovskii P.V., Klemenkova Z.S., Bondarenko N.A., Odinets I.L. // Comp. Rend. Ch. 2010. Vol. 13. P. 964. doi 10.1016/j.crci.2010.03.005
21. Matveeva E.V., Sharova E.V., Turanov A.N., Karandashev V.K., Odinets I.L. // Centr. Eur. J. Chem. 2012. Vol. 10. P. 1933. doi 10.2478/s11532-012-0124-0
22. Horwitz E.P., Dietz M.L., Nelson D.M., LaRosa J.J., Fairman W.D. // Anal. Chim. Acta. 1990. Vol. 238. P. 263. doi 10.1016/S0003-2670(00)80546-2

Extraction and Sorption Recovery of Rhenium(VII) Using Oligodentate β -Aminophosphoryl Compounds

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, O. I. Artyushin^c, and E. V. Smirnova^{c,*}

^a Yu. A. Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia

^b Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia

^c A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119334 Russia

*e-mail: matveeva@gmail.com

Received May 19, 2024; revised July 22, 2024; accepted July 25, 2024

The interphase distribution of microquantities of ReO_4^- between aqueous solutions of mineral acids and solutions of oligodentate β -aminophosphoryl compounds in organic solvents was studied. The stoichiometry of the extracted complexes was determined, the influence of the concentration of HClO_4 , HNO_3 , HCl and H_2SO_4 in the aqueous phase, the structure of the extractant and the nature of the organic solvent on the efficiency of the transition of ReO_4^- ions into the organic phase was considered. The possibility of selective extraction and concentration of Re(VII) with a complexing sorbent obtained by non-covalent attachment of tris[bis(2-diphenylphosphorylethyl)aminoethyl]amine on the surface of the macroporous polymer Amberlite XAD7HP was demonstrated.

Keywords: extraction, sorption, rhenium(VII), aminophosphoryl compounds